

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : C08F 8/50, C08J 11/28		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/49737
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 31. Dezember 1997 (31.12.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/03133		(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 17. Juni 1997 (17.06.97)			
(30) Prioritätsdaten: 1598/96 26. Juni 1996 (26.06.96) CH		Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC. [CH/CH]; Klybeckstrasse 141, CH-4057 Basel (CH).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PFAENDNER, Rudolf [DE/DE]; Sackgasse 3, D-64668 Rimbach (DE). HERBST, Heinz [DE/DE]; Hohensteiner Strasse 40, D-64686 Lautertal (DE). HOFFMANN, Kurt [DE/DE]; Hans-Willmann-Strasse 1a, D-67157 Wachenheim (DE). SELTZER, Raymond [US/US]; 11 Angus Lane, New City, NY 10956 (US). GANDE, Matthew, Edward [US/US]; 16 Contemporary Drive, Danbury, CT 06811 (US).			
(74) Gemeinsamer Vertreter: CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.; Patentabteilung, Klybeckstrasse 141, CH- 4057 Basel (CH).			
(54) Title: DECOMPOSING POLYMERS USING NOR-HALS COMPOUNDS			
(54) Bezeichnung: ABBAU VON POLYMEREN DURCH NOR-HALS-VERBINDUNGEN			
(57) Abstract			
<p>The invention describes a method of decomposing polymers, in particular old and used plastics, in which so-called NOR-HALS compounds, for example compounds containing the group (III) in which R* represents C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alkyl substituted by OH, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-cycloalkyl optionally substituted by C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, or C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-alkyl interrupted by O or S, are added and heated to temperatures that are higher than usual temperatures for processing polymers (280 °C and above).</p>		<p>(III)</p>	
(57) Zusammenfassung			
<p>Es wird ein Verfahren zum Abbau von Polymeren, insbesondere Alt- und Gebrauchtkunststoffen, beschrieben, bei dem sog. NOR-HALS-Verbindungen, das sind z.B. Verbindungen enthaltend die Gruppe der Formel (III), worin R* C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, durch OH substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituiertes C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl oder durch O oder S unterbrochenes C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl darstellt, zugesetzt werden und auf Temperaturen erhitzt werden, die über den üblichen Verarbeitungstemperaturen für Polymere liegen (ab 280 °C).</p>			

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

### Abbau von Polymeren durch NOR-HALS-Verbindungen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Molekulargewichtserniedrigung von Polymeren, z.B. Alt- und Gebrauchtkunststoffen, bei dem mindestens eine der weiter unten beschriebenen sogenannten "NOR-HALS"-Verbindungen zugesetzt wird und auf Temperaturen ab 280°C erhitzt wird.

Bei der Kunststoffentsorgung gewinnt das chemische Recycling, d.h. der Abbau von Polymeren zu Oligomeren und niedermolekularen Produkten, im Vergleich zu den herkömmlichen thermomechanischen Umformungsverfahren an Bedeutung.

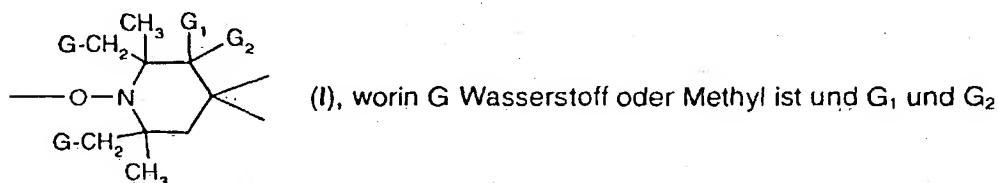
Das chemische Recycling kann auf verschiedene Weise erfolgen, z.B. durch Hydrierung, Visbreaking, Vergasung oder Pyrolyse (U. Hofmann, M. Gebauer, Kunststoffe **83**, 259 (1993); D.E.Vesper, U.Guhr Kunststoffe **83**, 905 (1993), H. Wanjek, U. Stabel, Kunststoffe **84**, 109 (1994); G. Menges, J. Bandrup, Kunststoffe **84**, 114 (1994); P.Maplestone, Mod. Plast. Int. **1993**, 32), aber auch durch einen Extrusionsprozeß. Dabei werden besonders Oligomere erzeugt [W. Hasberg, D. Vesper, M. Gebauer, Kunststoffe **84**, 103 (1994), W. Micheli, V. Lackner, Vortrag Int. Conf. on Advances in the Stabilization and Degradation of Polymers, CH-Luzern, 1994, 177]. Es wurde auch die Verwendung von Katalysatoren vorgeschlagen (DE 4 224 990).

Zur Anpassung der Molekulargewichtsverteilung bei Kunststoffen wie Polypropylen werden während der Herstellung von Compounds vorwiegend Peroxide eingesetzt, die einen Abbau zu langer Ketten bewirken. Diese Verbindungen zerfallen bereits bei vergleichsweise geringen Temperaturen und sind daher für den gezielten Abbau von Polymeren bei höheren Temperaturen (d.h. oberhalb üblicher Verarbeitungstemperaturen) nur bedingt geeignet. Der Einsatz dieser Verbindungen in höheren Konzentrationen birgt ferner ein Sicherheitsrisiko, das entsprechende Schutzmaßnahmen erfordert.

Es kommt daher darauf an, den Abbau beschleunigende Zusatzstoffe bereitzustellen, deren Wirkung erst bei hohen Temperaturen einsetzt. Für diese

Zwecke wurden nun in der Klasse der weiter unten beschriebenen "NOR-HALS"-Verbindungen geeignete Zusatzstoffe gefunden.

Die Erfindung betrifft somit ein Verfahren zur Molekulargewichtserniedrigung bei Polymeren bei Temperaturen ab 280°C, besonders ab 280 bis 400°C, bei dem NOR-HALS Verbindungen enthaltend mindestens eine Gruppe



Wasserstoff, Methyl oder gemeinsam =O bedeuten, als Abbaukatalysatoren zugesetzt werden. Zweckmäßigerweise wird mit einem Extrusionsprozess gearbeitet.

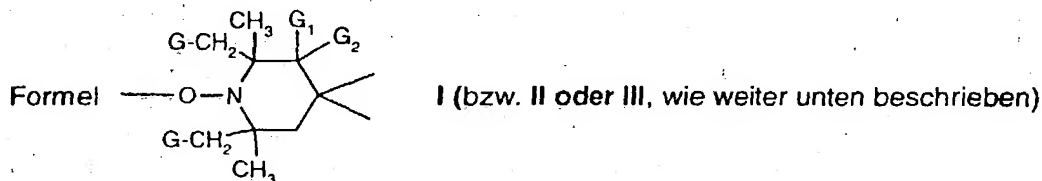
Es versteht sich, daß die Polymere eine ausreichende Zeitspanne der erhöhten Temperatur ausgesetzt werden müssen, damit der gewünschte Abbau eintritt. Diese Zeitspanne ist für gewöhnlich länger als die Zeit, während der bei der Verarbeitung der Polymere erhöhte Temperaturen angewandt werden. Die Abbauzeiten können je nach Temperatur, Menge des abzubauenen Materials und Art des ggf. verwandten Extruders stark variieren. Gewöhnlich liegen sie bei ca. 2 bis 120 Minuten, besonders bei 5 bis 90 Minuten. Wie allgemein bekannt, werden sogenannte sterisch gehinderte Amine (**Hindered Amine Light Stabilizers, HALS**) den Polymeren als Lichtschutzmittel häufig bereits bei der Verarbeitung zugesetzt.

Die beschriebenen NOR-HALS Verbindungen eignen sich aber auch zur Molekulargewichtsbegrenzung bzw. Steuerung der Molekulargewichtsverteilung von Polymeren, insbesondere Polypropylen, während der Compoundierung, wobei sie, wie anfangs für Peroxide beschrieben, einen Abbau der Ketten bewirken.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren sind die NOR-HALS-Verbindungen zweckmäßig zu 0,01 bis 10,0 beispielsweise zu 0,05 bis 5,0 vorzugsweise zu 0,05 bis 3,0, insbesondere jedoch zu 0,1 bis 2,0 Gew.-% enthalten. Es kann sich dabei um eine oder mehrere dieser Verbindungen handeln. Die Gewichtsprozentangaben

beziehen sich auf die gesamte Menge dieser Verbindungen. Berechnungsgrundlage ist dabei das Gesamtgewicht des Polymeren ohne die NOR-HALS-Verbindungen.

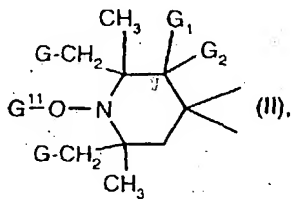
Bei den NOR-HALS Verbindungen gemäss dem Verfahren handelt es sich um Derivate von Polyalkylpiperidinen, die mindestens eine Gruppe der



enthalten, worin G Wasserstoff oder Methyl ist und G<sub>1</sub> und G<sub>2</sub> Wasserstoff, Methyl oder gemeinsam =O bedeuten; vorzugsweise sind die Polyalkylpiperidinderivate der Formel I oder II in 4-Stellung mit einem oder zwei polaren Substituenten oder einen polaren Spiro-Ringsystem substituiert.

Beispiele für solche Verbindungen können gefunden werden in den US-Patenten Nr. 4 590 231, 5 300 647, 4 831 134, 5 204 473, 5 004 770, 5 096 950, 5 021 478, 5 118 736, 5 021 480, 5 015 683, 5 021 481, 5 019 613, 5 021 486, 5 021 483, 5 145 893, 5 286 865, 5 359 069, 4 983 737, 5 047 489, 5 077 340, 5 021 577, 5 189 086, 5 015 682, 5 015 678, 5 051 511, 5 140 081, 5 204 422, 5 026 750, 5 185 448, 5 180 829, 5 262 538, 5 371 125, 5 216 156, 5 300 544.

Bevorzugt ist innerhalb des Verfahrens die Verwendung von Verbindungen, die eine Gruppe der Formel

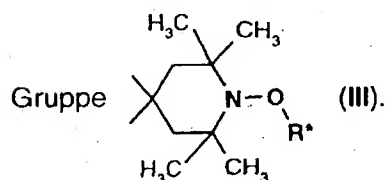


enthalten, worin G Wasserstoff ist, G<sub>1</sub> und G<sub>2</sub> wie oben definiert sind und G<sup>11</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>-Alkynyl, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Bicycloalkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkenyl, Phenyl, Naphthyl, C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>-Phenylalkyl, Phenyl oder Phenylalkyl substituiert durch Alkyl oder Phenyl mit 7 bis 14 Kohlenstoffatomen,

oder eine Gruppe der Formel - CO - D' ist, worin D' die Bedeutung C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoxy, Phenyl, oder Phenyl substituiert durch Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, Amino oder Amino mono- oder disubstituiert durch C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl oder Phenyl hat.

G<sup>11</sup> ist insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Alkynyl, C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-Phenylalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Alkanoyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenoyl, z. B. C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-Phenylalkyl.

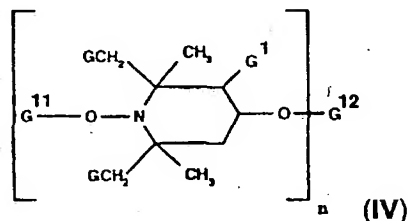
Besonders bevorzugt verwendet man NOR-HALS Verbindungen enthaltend die



R\* bedeutet dabei C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, durch OH substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituiertes C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-Phenylalkyl oder durch O oder S unterbrochenes C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, Benzyl oder C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl insbesondere C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl oder Cyclohexyl.

Die Verwendung der Klassen sogenannter sterisch gehinderter Aminderivate, die nachfolgend unter (a) bis (h) beschrieben werden, und die mindestens eine Gruppe der Formel I, wie oben angegeben, tragen, ist von besonderem Interesse:

(a) Verbindungen der Formel IV



worin n eine Zahl von 1 bis 4 ist, G und G<sup>1</sup> sind jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl, G<sup>11</sup> wie oben definiert ist und

G<sup>12</sup>, wenn n = 1 ist, Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, das durch ein oder mehr als ein Sauerstoffatom unterbrochen sein kann, 2-Cyanethyl, Benzyl, Glycidyl, einen

einwertigen Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen, ungesättigten oder aromatischen Carbonsäure, Carbarminsäure oder phosphorhaltigen Säure, oder einen einwertigen Silylrest, vorzugsweise den Acylrest einer aliphatischen Carbonsäure mit 2 bis 18 C-Atomen, einer cycloaliphatischen Carbonsäure mit 7 bis 15 C-Atomen, einer  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigten Carbonsäure mit 3 bis 5 C-Atomen oder einer aromatischen Carbonsäure mit 7 bis 15 C-Atomen, wobei die Carbonsäure in dem aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Teil substituiert sein durch 1 bis 3 Gruppen  $-\text{COOZ}^{12}$  substituiert sein kann, worin  $Z^{12}$  Wasserstoff ist,  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkyl,  $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ -Alkenyl,  $\text{C}_5\text{-C}_7$ -Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyl;

wenn  $n = 2$  ist,  $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ -Alkylen,  $\text{C}_4\text{-C}_{12}$ -Alkenylen, Xylylen, einen zweiwertigen Säurerest einer aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure, Dicarbaminsäure oder phosphorhaltigen Säure, oder einen zweiwertigen Silylrest, vorzugsweise den Acylrest einer aliphatischen Dicarbonsäure mit 2 bis 36 C-Atomen, einer cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure mit 8 bis 14 C-Atomen oder einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbaminsäure mit 8 bis 14 C-Atomen, und die Dicarbonsäure in dem aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Teil durch 1 oder 2 Gruppen  $-\text{COOZ}^{12}$  substituiert sein kann;

wenn  $n = 3$  ist, einen dreiwertigen Säurerest einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Tricarbonsäure, wobei der Rest in dem aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Teil durch  $-\text{COOZ}^{12}$  substituiert sein kann, oder einen dreiwertigen Säurerest einer aromatischen Tricarbaminsäure oder einer phosphorhaltigen Säure, oder einen dreiwertigen Silylrest; oder,

wenn  $n = 4$  ist, einen vierwertigen Säurerest einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Tetracarbonsäure bedeutet.

Die angegebenen Säurereste umfassen in jedem Falle Reste der Formel  $(-\text{CO})_n\text{R}$ , worin die Bedeutung von  $n$  wie oben angegeben ist und die Bedeutung von  $\text{R}$  den gegebenen Definitionen entspricht.

C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl-Substituenten sind z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek-Butyl, tert-Butyl, n-Hexyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl oder n-Dodecyl.

G<sup>11</sup> oder G<sup>12</sup> definiert als C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl können z.B. die oben angegebenen Gruppen sein und zusätzlich z. B. n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl oder n-Octadecyl bedeuten.

G<sup>11</sup> definiert als C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyl kann zum Beispiel 1-Propenyl, Allyl, Methallyl, 2-Butenyl, 2-Pentenyl, 2-Hexenyl, 2-Octenyl oder 4-tert-Butyl-2-butenyl sein.

G<sup>11</sup> definiert als C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Alkinyl ist vorzugsweise Propargyl. G<sup>11</sup> definiert als C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>-Phenylalkyl ist vorzugsweise 2-Phenethyl oder Benzyl.

G<sup>11</sup> definiert als C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Alkanoyl ist z.B. Propionyl, Butyryl, Octanoyl und bevorzugt Acetyl. Als C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenoyl ist es vorzugsweise Acryloyl oder Methacryloyl.

G<sup>12</sup>, definiert als einwertiger Acylrest einer Carbonsäure, ist z.B. der Acylrest der Essigsäure, Hexansäure, Stearinsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Benzoesäure oder β-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure; bevorzugt ist es der Acylrest der Stearinsäure, Acrylsäure oder Methacrylsäure.

G<sup>12</sup>, definiert als einwertiger Silylrest, ist z.B. ein Rest der Formel -(C<sub>j</sub>H<sub>2j</sub>)-Si(Z')<sub>2</sub>Z", worin j eine ganze Zahl von 2 bis 5 ist, und Z' und Z" sind jeweils unabhängig voneinander C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy.

G<sup>12</sup>, definiert als zweiwertiger Säurerest einer Dicarbonsäure, ist z.B. der Säurerest der Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Subarinsäure, Sebacinsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, Phthalsäure, Dibutylmalonsäure, Dibenzylmalonsäure, Butyl-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)malonsäure oder Bicycloheptendicarbonsäure.

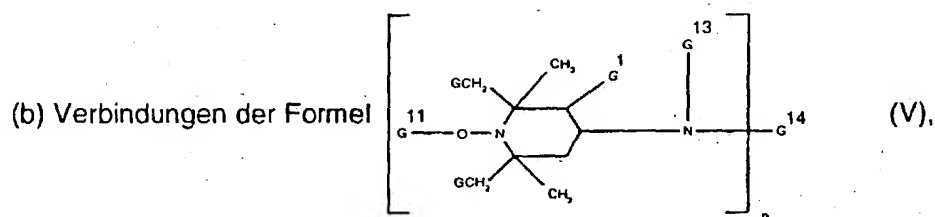
G<sup>12</sup>, definiert als dreiwertiger Rest einer Tricarbonsäure, ist z.B. der Säurerest der Trimellitsäure, Citronensäure oder Nitrilotriessigsäure.

G<sup>12</sup>, definiert als vierwertiger Rest einer Tetracarbonsäure, ist z.B. der vierwertige Säurerest der Butan-1,2,3,4-tetracarbonsäure oder von Pyromellitsäure.

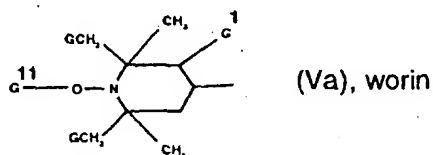
$G^{12}$ , definiert als zweiwertiger Rest einer Dicarbaminsäure, ist z.B. der Hexamethylenedicarbaminsäurerest oder der 2,4-Toluyldicarbaminsäurerest.

Bevorzugte Verbindungen sind solche der Formel IV, worin n 1 oder 2, G und  $G^1$  Wasserstoff,  $G^{11}$   $C_6$ - $C_{10}$ -Alkyl oder Cyclohexyl und  $G^{12}$  der Acylrest einer aliphatischen Monocarbonsäure mit 12 bis 18 C-Atomen oder der Diacylrest einer aliphatischen Dicarbonsäure mit 4 bis 12 C-Atomen ist. Wichtige Beispiele für Alkylpiperidinverbindungen dieser Klasse sind:

- 1) 1-Octyloxy-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin
- 2) 1-Cyclohexyloxy-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin
- 3) 1-Cyclohexyloxy-4-stearoyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin
- 4) Bis(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)succinat
- 5) Bis(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)adipat
- 6) Bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)sebacat.



worin n die Bedeutung 1 oder 2 und G,  $G^1$  und  $G^{11}$  die in (a) gegebenen Bedeutungen haben,  $G^{13}$  ist Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_5$ -Hydroxyalkyl,  $C_5$ - $C_7$ -Cycloalkyl,  $C_7$ - $C_8$ -Aralkyl,  $C_2$ - $C_{18}$ -Alkanoyl,  $C_3$ - $C_5$ -Alkenoyl, Benzoyl oder eine Gruppe der Formel



$G^{14}$ , wenn  $n = 1$  ist, Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl,  $C_3$ - $C_8$ -Alkenyl,  $C_5$ - $C_7$ -Cycloalkyl;  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, das substituiert ist durch eine Hydroxy-, Cyan-, Alkoxy-carbonyl- oder

Carbamid-Gruppe; Glycidyl; eine Gruppe der Formel  $-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{OH})\text{-Z}$  oder der Formel  $-\text{CONH-Z}$ , worin Z Wasserstoff, Methyl oder Phenyl ist;

wenn  $n = 2$  ist,  $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ -Alkylen,  $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ -Arylen, Xylylen, eine  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{-CH}_2\text{-}$  Gruppe oder eine Gruppe  $-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_2\text{-O-D-O-}$  bedeutet, worin D die Bedeutung  $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ -Alkylen,  $\text{C}_6\text{-C}_{15}$ -Arylen,  $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ -Cycloalkylen hat; oder, vorausgesetzt daß  $\text{G}^{13}$  nicht Alkanoyl, Alkenoyl oder Benzoyl ist, kann  $\text{G}^{14}$  auch 1-Oxo- $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ -alkylen, einen zweiwertigen Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure oder Dicarbaminsäure oder die Gruppe  $-\text{CO-}$  bedeuten; oder wenn  $n = 1$  ist, können  $\text{G}^{13}$  und  $\text{G}^{14}$  zusammengekommen den zweiwertigen Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen 1,2-Dicarbonsäure oder 1,3-Dicarbonsäure bedeuten.

Die  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl-Substituenten oder  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Alkyl-Substituenten haben die unter (a) angegebene Bedeutung.

Die  $\text{C}_5\text{-C}_7$ -Cycloalkyl-Substituenten sind vorzugsweise Cyclohexyl.

$\text{G}^{13}$ , definiert als  $\text{C}_7\text{-C}_8$ -Aralkyl ist vorzugsweise 2-Phenethyl oder Benzyl.  $\text{G}^{13}$ , definiert als  $\text{C}_2\text{-C}_5$ -Hydroxyalkyl, ist vorzugsweise 2-Hydroxyethyl oder 2- oder 3-Hydroxypropyl.

$\text{G}^{13}$ , definiert als  $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ -Alkanoyl, ist z.B. Propionyl, Butyryl, Octanoyl, Dodecanoyl, Hexadecanoyl, Octadecanoyl, vorzugsweise Acetyl. Als  $\text{C}_3\text{-C}_5$ -Alkenoyl ist es vorzugsweise Acryloyl.

$\text{G}^{14}$ , definiert als  $\text{C}_2\text{-C}_8$ -Alkenyl, ist z.B. Allyl, Meth-allyl, 2-Butenyl, 2-Pentenyl, 2-Hexenyl oder 2-Octenyl.

$\text{G}^{14}$ , definiert als  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl, das substituiert ist durch eine Hydroxy-, Cyan-, Alkoxy-carbonyl- oder Carbamid-Gruppe, kann z.B. sein: 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl, 2-Cyanethyl, Methoxycarbonylmethyl, 2-Ethoxycarbonylethyl, 2-Amino-carbonylpropyl oder 2-(Dimethylaminocarbonyl)ethyl.

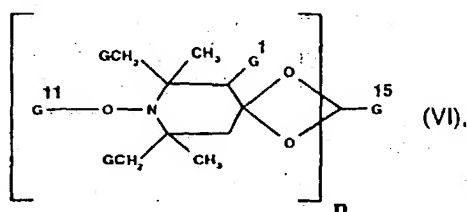
$\text{C}_2\text{-C}_{12}$ -Alkylen-Substituenten sind z.B. Ethylen, Propylen, 2,2-Dimethylpropylen, Tetramethylen, Hexamethylen, Octamethylen, Decamethylen oder Dodecamethylen.

C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Arylen-Substituenten sind z. B. o-, m- oder p-Phenylen, 1,4-Naphthylen oder 4,4'-Diphenylen.

C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylen ist vorzugsweise Cyclohexylen.

Bevorzugte Verbindungen sind solche der Formel V, worin n = 1 oder 2 ist, G Wasserstoff, G<sup>11</sup> C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl oder Cyclohexyl, G<sup>13</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl oder eine Gruppe der Formel Va und, wenn n = 1 ist, G<sup>14</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, und wenn n = 2 ist, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylen oder 1-Oxo-C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylen bedeuten.

(c) Verbindungen der Formel

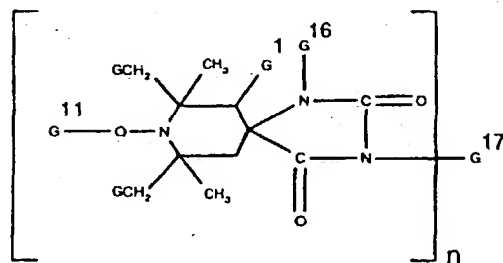


worin n 1 oder 2 ist, und G, G<sup>1</sup> und G<sup>11</sup> die unter (a) angegebenen Bedeutungen haben, und G<sup>15</sup>, wenn n = 1 ist, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylen, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Hydroxyalkylen oder C<sub>4</sub>-C<sub>22</sub>-Acyloxyalkylen oder wenn n = 2 ist, die Gruppe (-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> bedeutet.

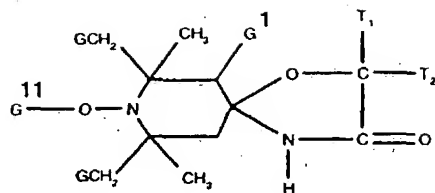
G<sup>15</sup>, definiert als C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylen oder C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Hydroxyalkylen, ist z.B. Ethylen, 1-Methylethylen, Propylen, 2-Ethylpropylen oder 2-Ethyl-2-Hydroxymethylpropylen.

G<sup>15</sup>, definiert als C<sub>4</sub>-C<sub>22</sub>-Acyloxyalkylen, ist z.B. 2-Ethyl-2-acetoxymethylpropylen.

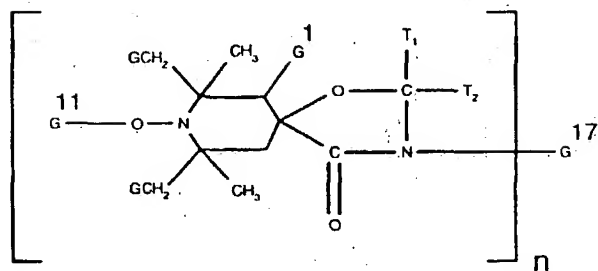
(d) Verbindungen der Formeln VIIA, VIIB und VIIC, vorzugsweise Verbindungen der Formel VIIC:



(VIIA).



(VIIB),



(VIIC),

worin  $n$  1 oder 2 ist, und  $G$ ,  $G^1$  und  $G^{11}$  die in (a) angegebenen Bedeutungen haben,

$G^{16}$  ist Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl, Allyl, Benzyl, Glycidyl oder  $C_2$ - $C_6$ -Alkoxyalkyl, und  $G^{17}$ , wenn  $n = 1$  ist, Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl,  $C_3$ - $C_5$ -Alkenyl,  $C_7$ - $C_9$ -Aralkyl,  $C_5$ - $C_7$ -Cycloalkyl,  $C_2$ - $C_4$ -Hydroxyalkyl,  $C_2$ - $C_6$ -Alkoxyalkyl,  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryl, Glycidyl oder eine Gruppe der Formel  $-(CH_2)_p-COO-Q$  oder der Formel  $-(CH_2)_p-O-CO-Q$ , worin  $p$  1 oder 2 ist, und  $Q$   $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder Phenyl; wenn  $n = 2$  ist,  $C_2$ - $C_{12}$ -Alkylen,  $C_4$ - $C_{12}$ -Alkenylen,  $C_6$ - $C_{12}$ -Arylen, eine Gruppe  $-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-D-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-$ , worin  $D$  die Bedeutung  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkylen,  $C_6$ - $C_{15}$ -Arylen,  $C_6$ - $C_{12}$ -Cycloalkylen bedeutet, oder eine Gruppe  $-CH_2CH(OZ')CH_2-(OCH_2-CH(OZ')CH_2)_2-$ , worin  $Z'$  Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl, Allyl, Benzyl,  $C_2$ - $C_{12}$ -Alkanoyl oder Benzoyl bedeutet.

$T^1$  und  $T^2$  sind jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl oder  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryl oder  $C_7$ - $C_9$ -Aralkyl, von denen jedes durch Halogen oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl substituiert sein kann, oder  $T^1$  und  $T^2$  bilden zusammen mit dem verbindenden Kohlenstoffatom einen  $C_5$ - $C_{14}$ -Cycloalkanring.

Die Substituenten C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl sind z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek-Butyl, tert-Butyl, n-Hexyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl oder n-Dodecyl.

Substituenten, die als C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl definiert sind, können z.B. die oben angegebenen Gruppen oder z. B. n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl oder n-Octadecyl sein.

Die Substituenten C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxyalkyl sind z.B. Methoxymethyl, Ethoxymethyl, Propoxymethyl, tert-Butoxymethyl, Ethoxyethyl, Ethoxypropyl, n-Butoxyethyl, tert-Butoxyethyl, Isopropoxyethyl oder Propoxypropyl.

G<sup>17</sup>, definiert als C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-Alkenyl ist z.B. 1-Propenyl, Allyl, Methallyl, 2-Butenyl oder 2-Pentenyl.

G<sup>17</sup>, T<sup>1</sup> und T<sup>2</sup>, definiert als C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-Aralkyl, sind vorzugsweise 2-Phenethyl oder Benzyl. Wenn T<sup>1</sup> und T<sup>2</sup> zusammen mit dem Kohlenstoffatom einen Cycloalkanring bilden, dann kann dieser Ring z.B. ein Cyclopentan-, Cyclohexan-, Cyclooctan- oder Cyclododecan-Ring sein.

G<sup>17</sup>, definiert als C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkyl, ist z.B. 2-Hydroxyethyl, 2- oder 3-Hydroxypropyl oder 2-, 3- oder 4 -Hydroxybutyl.

G<sup>17</sup>, T<sup>1</sup> und T<sup>2</sup>, definiert als C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl ist vorzugsweise Phenyl oder α- oder β-Naphthyl, von denen jedes durch Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituiert sein kann.

G<sup>17</sup>, definiert als C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylen, ist z.B. Ethylen, Propylen, 2,2-Dimethylpropylen, Tetramethylen, Hexamethylen, Octamethylen, Decamethylen oder Dodecamethylen.

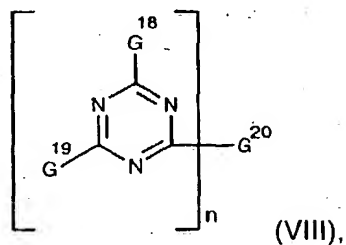
G<sup>17</sup>, definiert als C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>-Alkenylen ist vorzugsweise 2-Butenylen, 2-Pentenylen oder 3-Hexenylen.

G<sup>17</sup>, definiert als C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Arylen ist z.B. o-, m- oder p-Phenylen, 1,4-Naphthylen oder 4,4'-Diphenylen.

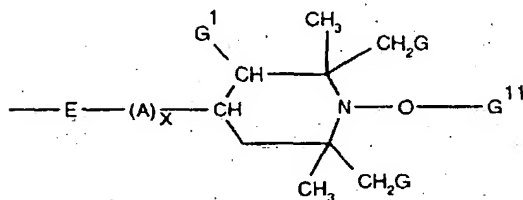
Z', definiert als C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkanoyl ist z.B. Propionyl, Butyryl, Octanoyl, Dodecanoyl, ist jedoch vorzugsweise Acetyl.

D, definiert als C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylen, C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Arylen oder C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylen ist wie unter (b) definiert.

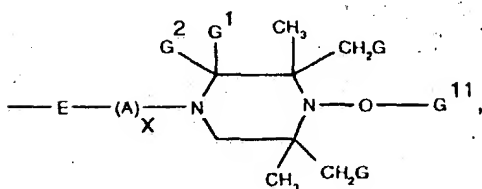
(e) Verbindungen der Formel VIII, die wahlweise bevorzugt sind,



worin  $n = 1$  oder  $2$  ist, und  $G^{18}$  ist eine der Gruppen der Formel



oder



worin G und  $G^{11}$  wie in (a) definiert sind, wobei G bevorzugt Wasserstoff ist, und  $G^{11}$  bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl oder Cyclohexyl ist, und  $G^1$  und  $G^2$  Wasserstoff oder Methyl oder zusammengenommen der Substituent =O ist,

E ist -O- oder -NG<sup>13</sup>-, A ist C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylen oder -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-O-, und x ist entweder 0 oder 1,

$G^{13}$  ist Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>-Hydroxyalkyl oder C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl,

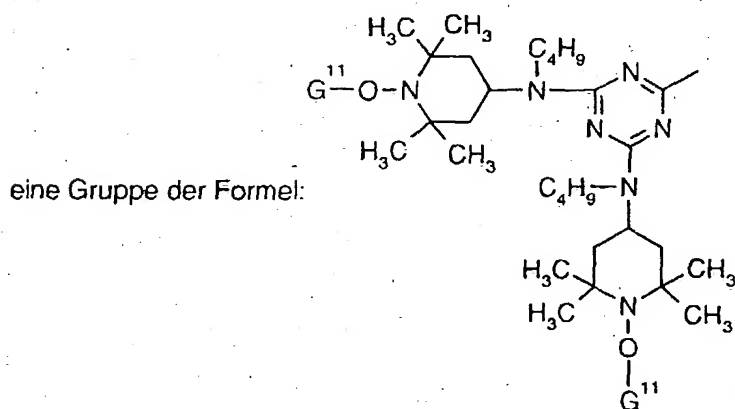
$G^9$  ist identisch mit  $G^{18}$  oder ist eine der Gruppen -NG<sup>21</sup>G<sup>22</sup>, -OG<sup>23</sup>, -NHCH<sub>2</sub>OG<sup>23</sup> oder -N(CH<sub>2</sub>OG<sup>23</sup>)<sub>2</sub>,

$G^{20}$ , wenn  $n=1$  ist, ist identisch mit  $G^{18}$  oder  $G^{19}$ , und wenn  $n=2$  ist, bedeutet eine Gruppe -E-B-E-, worin B C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylen oder C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylen ist, das unterbrochen ist

durch 1 oder 2 Gruppen  $N(G^{21})$ -,  $G^{21}$  ist  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl, Cyclohexyl, Benzyl oder  $C_1$ - $C_4$ -Hydroxyalkyl oder eine Gruppe der Formel (Va),

$G^{22}$  ist  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl, Cyclohexyl, Benzyl oder  $C_1$ - $C_4$ -Hydroxyalkyl, und  $G^{23}$  ist Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl oder Phenyl, oder  $G^{21}$  und  $G^{22}$  sind zusammengenommen  $C_{4-5}$ -Alkylen oder  $C_{4-5}$ -Oxaalkylen,

z.B.  $\begin{array}{c} -CH_2CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \\ \diagdown \quad \diagup \\ -CH_2CH_2 \end{array}$  oder eine Gruppe der Formel:  $\begin{array}{c} -CH_2CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ N-G^{11} \\ \diagdown \quad \diagup \\ -CH_2CH_2 \end{array}$ , oder  $G^{21}$  ist



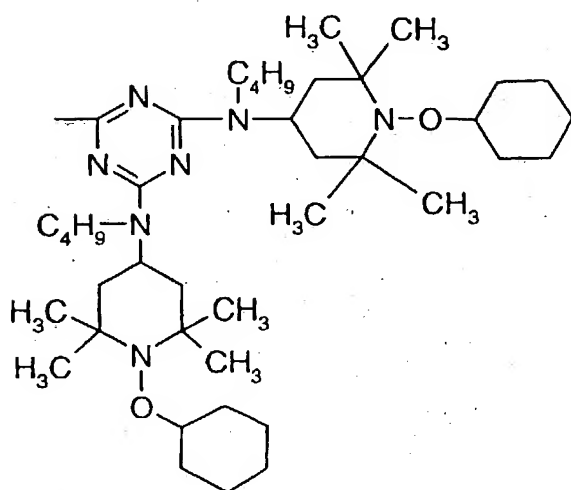
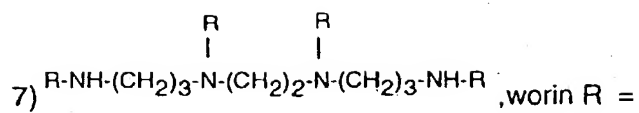
$C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl-Substituenten sind z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, sek-Butyl, tert-Butyl, n-Hexyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl oder n-Dodecyl.

$C_1$ - $C_4$ -Hydroxyalkyl-Substituenten sind z. B. 2-Hydroxyethyl, 2- oder 3-Hydroxypropyl oder 2-, 3- oder 4-Hydroxybutyl.

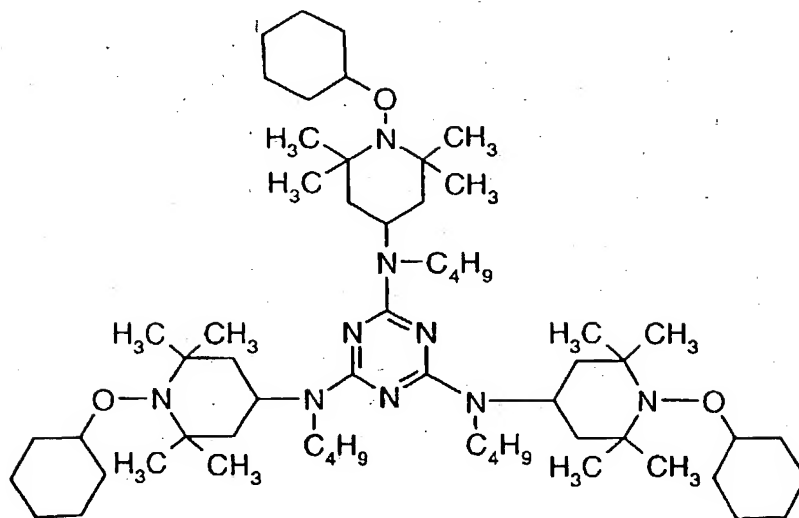
A, definiert als  $C_2$ - $C_6$ -Alkylen, ist z.B. Ethylen, Propylen, 2,2-Dimethylpropylen, Tetramethylen oder Hexamethylen.

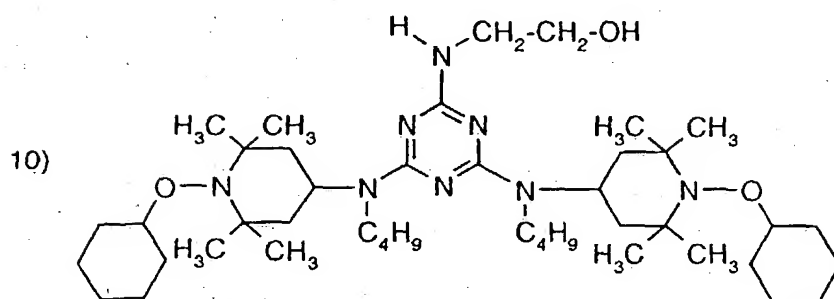
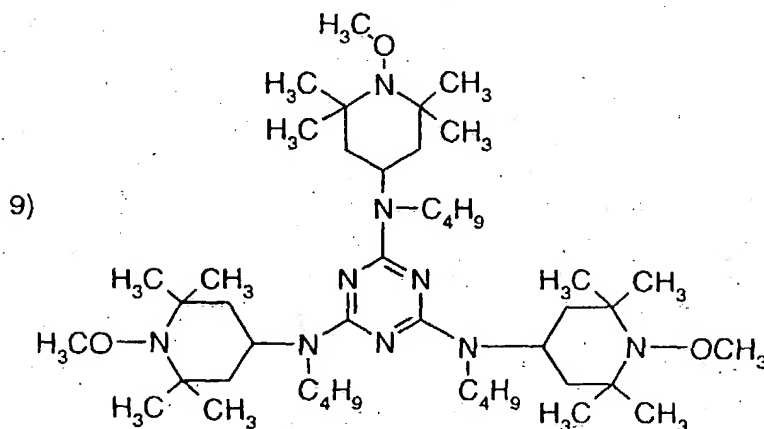
$G^{21}$  und  $G^{22}$  zusammen definiert als  $C_4$ - $C_5$ -Alkylen oder -Oxaalkylen, sind z.B. Tetramethylen, Pentamethylen oder 3-Oxapentamethylen.

Wichtige Beispiele für Polyalkylpiperidinverbindungen dieser Klasse sind Verbindungen der folgenden Formeln



8)





(f) Oligomere oder polymere Verbindungen, deren sich wiederholende Struktureinheit einen N-substituierten 2,2,6,6-Tetraalkylpiperidinrest der Formel I, insbesondere der Formel III, enthält, vorzugsweise Polyester, Polyether, Polyamide, Polyamine, Polyurethane, Polyharnstoffe, Polyaminotriazine, Poly(meth)acrylate, Poly(meth)acrylamide und deren Copolymere enthalten derartige Reste.

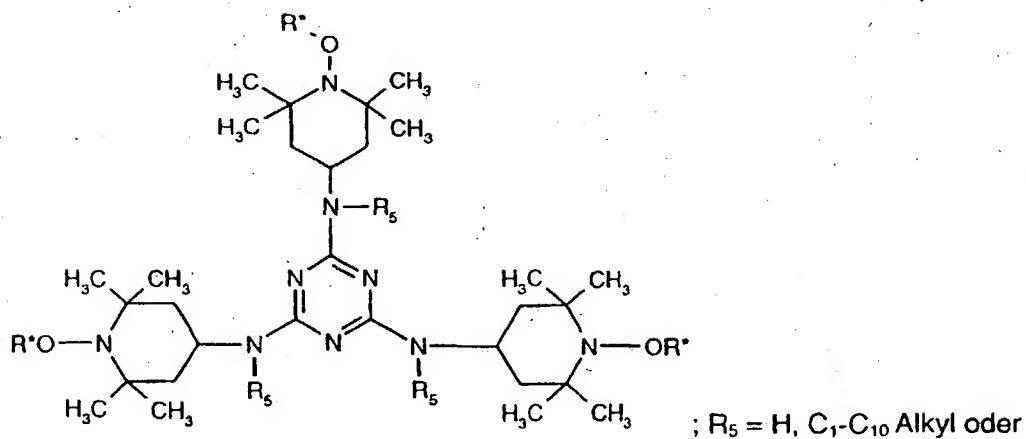
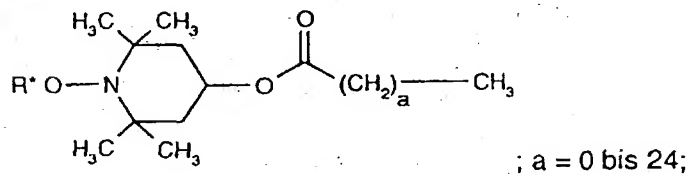
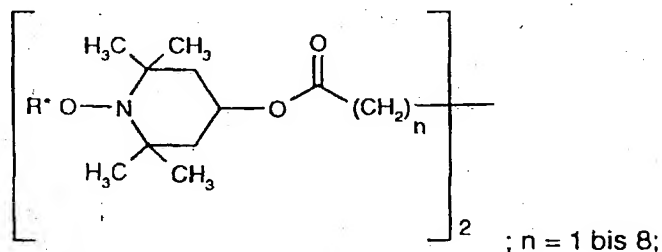
Reste, die als Alkyl ohne weitere Spezifizierung bezeichnet sind, sind vorzugsweise *n*-Alkyl; zum Beispiel ist Octyl (der Rest  $C_8H_{17}$ ) vorzugsweise *n*-Octyl (der Rest  $[CH_2]_7-CH_3$ ).

Bevorzugt als NOR-HALS Verbindungen im erfindungsgemäßen Verfahren sind sterisch gehinderte Aminderivate der Formeln IV oder VIII (Gruppen (a) und (e)) sowie oligomere oder polymere Verbindungen der Gruppe (f).

Üblicherweise enthält das erfindungsgemäß abzubauen synthetische organische Polymere von 0,01 bis 10 Gewichts-% des sterisch gehinderten Aminderivates. Vorteilhafte Bereiche liegen von 0,05 bis 5 %, speziell von 0,1 bis 2 Gewichts-% des sterisch gehinderten Aminderivats.

Im erfindungsgemäßen Verfahren können einzelne oder Gemische von NOR-HALS-Verbindungen eingesetzt werden. Im Falle eines Gemisches von Verbindungen beziehen sich die angegebenen Mengen in jedem Falle auf die Gesamtmenge an verwendeten sterisch gehinderten Aminderivaten.

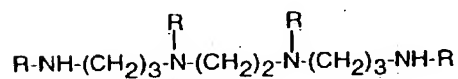
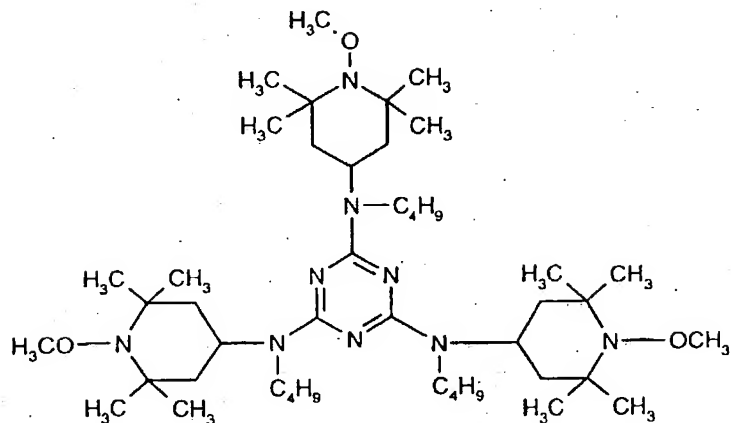
Besonders bevorzugt werden NOR-HALS Verbindungen der folgenden Strukturen verwandt:



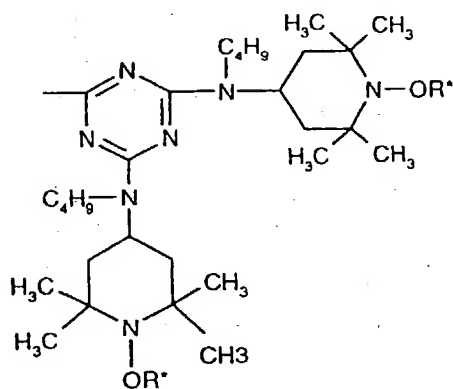
C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl;

worin  $R^*$   $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl oder gegebenenfalls durch  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl substituiertes  $C_5$ - $C_{12}$ -Cycloalkyl darstellt,

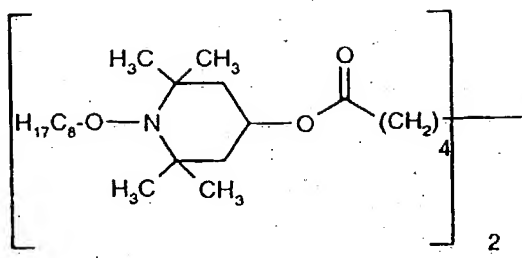
die Verbindungen



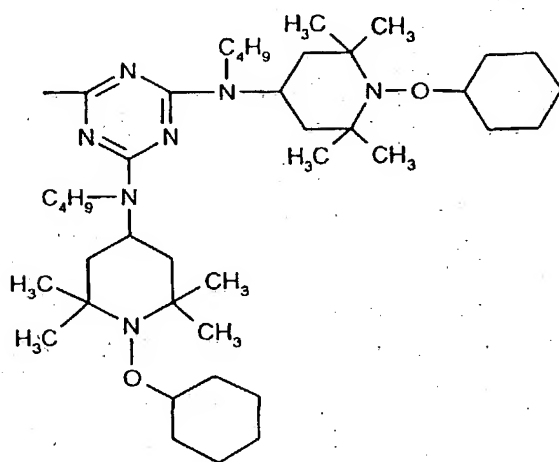
mit  $R =$

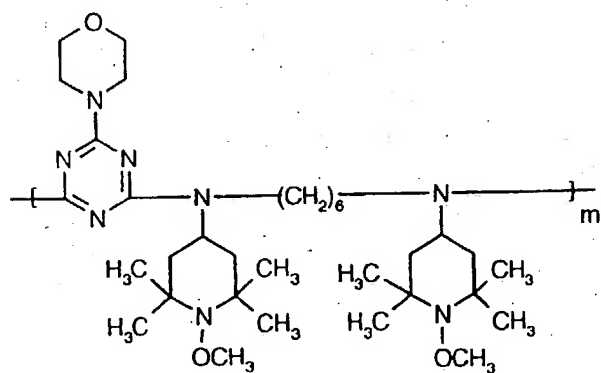
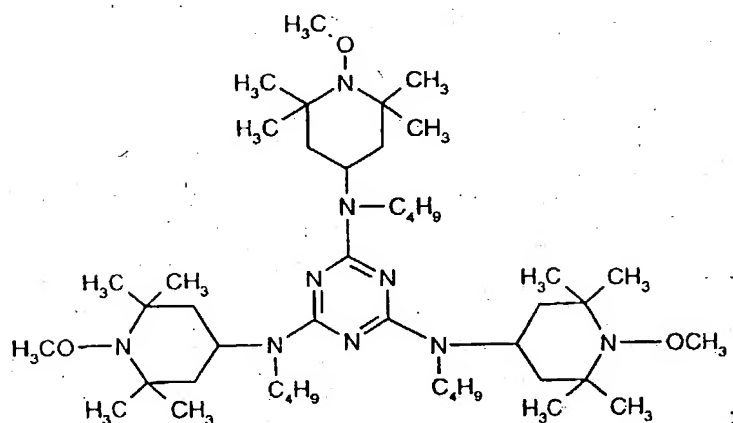
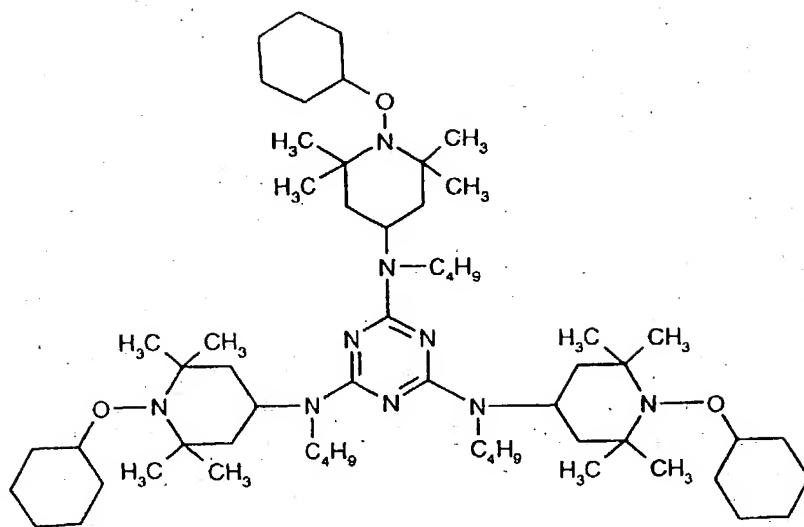


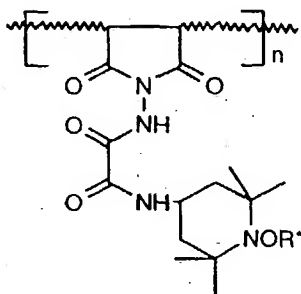
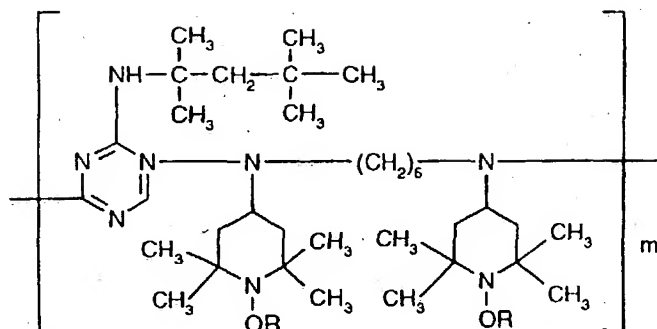
- 18 -



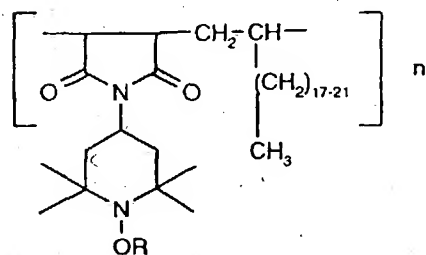
R-NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NR-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NR-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NH-R mit R =







~~~~~ = Polymer-Kette, typischerweise Ethylen- oder Styrol-Copolymer mit Maleinsäureanhydrid ;



Die genannten Amine sind bekannte Verbindungen; viele davon sind kommerziell erhältlich.

Beispiele für katalytisch abzubauen Materialien sind:

1. Polymere von Mono- und Diolefinen, beispielsweise Polypropylen, Polyisobutylen, Polybuten-1, Poly-4-methylpenten-1, Polyisopren oder Polybutadien sowie Polymerisate von Cycloolefinen wie z.B. von Cyclopenten, Norbornen oder Dicyclopentadien; ferner Polyethylen (das gegebenenfalls vernetzt oder teilvernetzt

sein kann), z.B. Polyethylen hoher Dichte (HDPE), Polyethylen niedriger Dichte (LDPE), lineares Polyethylen niedriger Dichte (LLDPE), verzweigtes Polyethylen niedriger Dichte (VLDPE).

Besonders eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren für Polyolefine, d.h. Polymere von Monoolefinen, wie sie beispielhaft im vorstehenden Absatz erwähnt sind, insbesondere Polyethylen und Polypropylen. Diese können nach verschiedenen Verfahren hergestellt werden, insbesondere nach den folgenden Methoden:

- a) radikalisch (gewöhnlich bei hohem Druck und hoher Temperatur).
- b) mittels Katalysator, wobei der Katalysator gewöhnlich ein oder mehrere Metalle der Gruppe IVb, Vb, Vlb oder VIII enthält. Diese Metalle besitzen gewöhnlich einen oder mehrere Liganden wie Oxide, Halogenide, Alkoholate, Ester, Ether, Amine, Alkyle, Alkenyle und/oder Aryle, die entweder p- oder s-koordiniert sein können. Diese Metallkomplexe können frei oder auf Träger fixiert sein, wie beispielsweise auf aktiviertem Magnesiumchlorid, Titan(III)chlorid, Aluminiumoxid oder Siliziumoxid. Diese Katalysatoren können im Polymerisationsmedium löslich oder unlöslich sein. Die Katalysatoren können als solche in der Polymerisation aktiv sein, oder es können weitere Aktivatoren verwandt werden, wie beispielsweise Metallalkyle, Metallhydride, Metallalkylhalogenide, Metallalkyloxide oder Metallalkyloxane, wobei die Metalle Elemente der Gruppen Ia, IIa und/oder IIIa sind. Die Aktivatoren können beispielsweise mit weiteren Ester-, Ether-, Amin- oder Silylether-Gruppen modifiziert sein. Diese Katalysatorsysteme werden gewöhnlich als Phillips, Standard Oil Indiana, Ziegler (-Natta), TNZ (DuPont), Metallocen oder Single Site Katalysatoren (SSC) bezeichnet.

2. Mischungen der unter 1) genannten Polymeren, z.B. Mischungen von Polypropylen mit Polyisobutylen, Polypropylen mit Polyethylen (z.B. PP/HDPE und/oder LDPE, PP/EPDM) und Mischungen verschiedener Polyethylentypen (z.B. LDPE/HDPE, ggf. mit LLDPE).

3. Copolymere von Mono- und Diolefinen untereinander oder mit anderen Vinylmonomeren, z.B. Ethylen-Propylen-Copolymere, lineares Polyethylen niedriger Dichte (LLDPE) und Mischungen desselben mit Polyethylen niedriger Dichte (LDPE),

Propylen- Buten-1-Copolymere, Propylen-Isobutylen-Copolymere, Ethylen-Buten-1-Copolymere, Ethylen-Hexen-Copolymere, Ethylen-Methylpenten-Copolymere, Ethylen-Hepten-Copolymere, Ethylen-Octen-Copolymere, Propylen-Butadien-Copolymere, Isobutylen-Isopren-Copolymere, Ethylen-Alkylacrylat-Copolymere, Ethylen-Alkylmethacrylat-Copolymere, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere und deren Copolymere mit Kohlenmonoxid, oder Ethylen-Acrylsäure-Copolymere und deren Salze (Ionomere), sowie Terpolymere von Ethylen mit Propylen und einem Dien, wie Hexadien, Dicyclopentadien oder Ethylidennorbornen; ferner Mischungen solcher Copolymere untereinander und mit unter 1) genannten Polymeren, z.B. Polypropylen/Ethylen-Propylen-Copolymere, LDPE/Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, LDPE/Ethylen-Acrylsäure-Copolymere, LLDPE/Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, LLDPE/Ethylen-Acrylsäure-Copolymere und alternierend oder statistisch aufgebaute Polyalkylen/Kohlenstoffmonoxid-Copolymere und deren Mischungen mit anderen Polymeren wie z.B. Polyamiden.

4. Kohlenwasserstoffharze (z.B. C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub>) inklusive hydrierte Modifikationen davon (z.B. Klebrigmacherharze) und Mischungen von Polyalkylenen und Stärke.

5. Polystyrol, Poly-(p-methylstyrol), Poly-(alpha-methylstyrol).

6. Copolymere von Styrol oder alpha-Methylstyrol mit Dienen oder Acrylderivaten, wie z.B. Styrol-Butadien, Styrol-Acrylnitril, Styrol-Alkylmethacrylat, Styrol-Butadien-Alkylacrylat und -methacrylat, Styrol-Maleinsäureanhydrid, Styrol-Acrylnitril-Methylacrylat; Mischungen von hoher Schlagzähigkeit aus Styrol-Copolymeren und einem anderen Polymer, wie z.B. einem Polyacrylat, einem Dien-Polymeren oder einem Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymeren; sowie Block-Copolymere des Styrols, wie z.B. Styrol-Butadien-Styrol (SBS), Styrol-Isopren-Styrol, Styrol-Ethylen/Butylen-Styrol oder Styrol-Ethylen/Propylen-Styrol.

7. Pfropfcopolymere von Styrol oder alpha-Methylstyrol, wie z.B. Styrol auf Polybutadien, Styrol auf Polybutadien-Styrol- oder Polybutadien-Acrylnitril-Copolymere, Styrol und Acrylnitril (bzw. Methacrylnitril) auf Polybutadien; Styrol, Acrylnitril und Methylmethacrylat auf Polybutadien; Styrol und Maleinsäureanhydrid auf Polybutadien; Styrol, Acrylnitril und Maleinsäureanhydrid oder Maleinsäureimid auf Polybutadien; Styrol und Maleinsäureimid auf Polybutadien, Styrol und

Alkylacrylate bzw. Alkylmethacrylate auf Polybutadien, Styrol und Acrylnitril auf Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymeren, Styrol und Acrylnitril auf Polyalkylacrylaten oder Polyalkylmethacrylaten, Styrol und Acrylnitril auf Acrylat-Butadien-Copolymeren, sowie deren Mischungen mit den unter 6) genannten Copolymeren, wie sie z.B. als sogenannte ABS-, MBS-, ASA- oder AES-Polymere bekannt sind.

8. Halogenhaltige Polymere, wie z.B. Polychloropren, Chlorkautschuk, chloriertes oder chloresulfoniertes Polyethylen, Copolymere von Ethylen und chloriertem Ethylen, Epichlorhydrinhomo- und -copolymere, insbesondere Polymere aus halogenhaltigen Vinylverbindungen, wie z.B. Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyvinylfluorid, Polyvinylidenfluorid; sowie deren Copolymere, wie Vinylchlorid-Vinylidenchlorid, Vinylchlorid-Vinylacetat oder Vinylidenchlorid-Vinylacetat.

9. Polymere, die sich von alpha,beta-ungesättigten Säuren und deren Derivaten ableiten, wie Polyacrylate und Polymethacrylate, mit Butylacrylat schlagzäh modifizierte Polymethyl methacrylate, Polyacrylamide und Polyacrylnitrile.

10. Copolymere der unter 9) genannten Monomeren untereinander oder mit anderen ungesättigten Monomeren, wie z.B. Acrylnitril-Butadien-Copolymere, Acrylnitril-Alkylacrylat-Copolymere, Acrylnitril-Alkoxyalkylacrylat-Copolymere, Acrylnitril-Vinylhalogenid-Copolymere oder Acrylnitril-Alkylmethacrylat-Butadien-Terpolymer.

11. Polymere, die sich von ungesättigten Alkoholen und Aminen bzw. deren Acylderivaten oder Acetalen ableiten, wie Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, -stearat, -benzoat, -maleat, Polyvinylbutyral, Polyallylphthalat, Polyallylmelamin; sowie deren Copolymere mit in Punkt 1 genannten Olefinen.

12. Homo- und Copolymere von cyclischen Ethern, wie Polyalkylenglykole, Polyethylenoxyd, Polypropylenoxyd oder deren Copolymere mit Bisglycidylethern.

13. Polyacetale, wie Polyoxymethylen, sowie solche Polyoxymethylene, die Comonomere, wie z.B. Ethylenoxid, enthalten; Polyacetale, die mit thermoplastischen Polyurethanen, Acrylaten oder MBS modifiziert sind.

14. Polyphenylenoxide und -sulfide und deren Mischungen mit Styrolpolymeren oder Polyamiden.

15. Polyurethane, die sich von Polyethern, Polyestern und Polybutadienen mit endständigen Hydroxylgruppen einerseits und aliphatischen oder aromatischen Polyisocyanaten andererseits ableiten, sowie deren Vorprodukte.

16. Polyamide und Copolyamide, die sich von Diaminen und Dicarbonsäuren und/oder von Aminocarbonsäuren oder den entsprechenden Lactamen ableiten, wie Polyamid 4, Polyamid 6, Polyamid 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, 12/12, Polyamid 11, Polyamid 12, aromatische Polyamide ausgehend von m-Xylol, Diamin und Adipinsäure; Polyamide, hergestellt aus Hexamethyldiamin und Iso- und/oder Terephthalsäure und gegebenenfalls einem Elastomer als Modifikator, z.B. Poly-2,4,4-trimethylhexamethylterephthalamid oder Poly-m-phenylen-isophthalamid. Block-Copolymere der vorstehend genannten Polyamide mit Polyolefinen, Olefin-Copolymeren, Ionomeren oder chemisch gebundenen oder gepfropften Elastomeren; oder mit Polyethern, wie z.B. mit Polyethylenglykol, Polypropylenglykol oder Polytetramethylenglykol. Ferner mit EPDM oder ABS modifizierte Polyamide oder Copolyamide; sowie während der Verarbeitung kondensierte Polyamide ("RIM—Polyamidsysteme").

17. Polyharnstoffe, Polyimide, Polyamid-imide und Polybenzimidazole.

18. Polyester, die sich von Dicarbonsäuren und Dialkoholen und/oder von Hydroxycarbonsäuren oder den entsprechenden Lactonen ableiten, wie Polyethylterephthalat, Polybutylterephthalat, Polyethylennaphthylat, Poly-1,4-dimethylolcyclohexanterephthalat, Polyhydroxybenzoate, sowie Block-Polyether-ester, die sich von Polyethern mit Hydroxylendgruppen ableiten; ferner mit Polycarbonaten oder MBS modifizierte Polyester.

19. Polycarbonate und Polyester-carbonate.

20. Polysulfone, Polyethersulfone und Polyetherketone.

21. Vernetzte Polymere, die sich von Aldehyden einerseits und Phenolen, Harnstoff oder Melamin andererseits ableiten, wie Phenol-Formaldehyd-, Harnstoff-Formaldehyd- und Melamin-Formaldehydharze.

22. Trocknende und nicht-trocknende Alkydharze.

23. Ungesättigte Polyesterharze, die sich von Copolyestern gesättigter und ungesättigter Dicarbonsäuren mit mehrwertigen Alkoholen, sowie Vinylverbindungen

als Vernetzungsmittel ableiten, wie auch deren halogenhaltige, schwerbrennbare Modifikationen.

24. Vernetzbare Acrylharze, die sich von substituierten Acrylsäureestern ableiten, wie z.B. von Epoxyacrylaten, Urethan-acrylaten oder Polyester-acrylaten.

25. Alkydharze, Polyesterharze und Acrylatharze, die mit Melaminharzen, Harnstoffharzen, Polyisocyanaten oder Epoxidharzen vernetzt sind.

26. Vernetzte Epoxidharze, die sich von Polyepoxiden ableiten, z.B. von Bis-glycidylethern oder von cycloaliphatischen Diepoxiden.

27. Natürliche Polymere, wie Cellulose, Naturkautschuk, Gelatine, sowie deren polymerhomolog chemisch abgewandelte Derivate, wie Celluloseacetate, -propionate und -butyrate, bzw. die Celluloseether, wie Methylcellulose; sowie Kolophoniumharze und Derivate.

28. Mischungen (Polyblends) der vorgenannten Polymeren, wie z.B. PP/EPDM, Polyamid/EPDM oder ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/Acrylate, POM/thermoplastisches PUR, PC/thermoplastisches PUR, POM/Acrylat, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA 6.6 und Copolymere, PA/HDPE, PA/PP, PA/PPO, PA/LDPE.

29. Wäßrige Emulsionen natürlicher oder synthetischer Kautschuke, wie z.B. Naturkautschuk-Latex oder Latices von carboxylierten Styrol-Butadien-Copolymeren.

30. Mischungen der unter 1-29 genannten Kunststoffe.

Als Elastomere kommen z.B. in Betracht:

1. Polydiene, wie beispielsweise Polybutadien, Polyisopren oder Polychloropren; Blockpolymere, wie beispielsweise Styrol/Butadien/Styrol, Styrol/Isopren/Styrol oder Acrylnitril/Butadien-Copolymere.

2. Copolymere von Mono- und Diolefinen miteinander oder mit anderen Vinylmonomeren, wie z.B. Ethylen-Alkylacrylat-Copolymere, Ethylen-Alkylmethacrylat-Copolymere, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere sowie Terpolymere von Ethylen mit Propylen und einem Dien, wie Hexadien, Dicyclopentadien oder Ethylidennorbornen.

3. Halogenhaltige Polymere, wie z.B. Polychloropren, Chlorkautschuk, chloriertes oder chlorsulfoniertes Polyethylen, Epichlorhydrin-Homo- und -Copolymere, Chlortrifluoroäthylen-Copolymere, Polymere aus halogenhaltigen Vinylverbindungen, wie z.B. Polyvinylidenchlorid, Polyvinylidenfluorid; sowie deren Copolymere, wie Vinylchlorid—Vinylidenchlorid, Vinylchlorid-Vinylacetat oder Vinylidenchlorid-Vinylacetat.
4. Polyurethane, die sich von Polyethern, Polyestern und Polybutadien mit endständigen Hydroxylgruppen einerseits und aliphatischen oder aromatischen Polyisocyanaten andererseits ableiten sowie deren Vorprodukte.
5. Naturkautschuk.
6. Mischungen (Polyblends) der vorgenannten Polymeren.
7. Wäßrige Emulsionen natürlicher oder synthetischer Kautschuke, wie z.B. Naturkautschuk-Latex oder Latices von carboxylierten Styrol-Butadien-Copolymeren.

Die Einarbeitung in die Polymeren kann beispielsweise durch Einmischen der NOR-HALS-Verbindungen oder Mischungen und gegebenenfalls weiterer Additive nach den in der Technik üblichen Methoden erfolgen.

Die NOR-HALS-Verbindungen oder Mischungen können auch in Form eines Masterbatches, der diese Verbindungen beispielsweise in einer Konzentration von 2,5 bis 25 Gew.-% enthält, den abzubauenen Kunststoffen zugesetzt werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist somit die Verwendung von NOR-HALS-Verbindungen zur Molekulargewichtserniedrigung und z.B. zum Abbau von Polymeren.

Besonders relevant ist der Abbau von Altkunststoffen. Hier sind die NOR-HALS-Verbindungen vor allem für Polypropylen und Polyethylen geeignet, ganz besonders für Polyolefinmischungen, wie sie z.B. bei Sammlungen und Trennprozessen anfallen.

Geeignet ist auch der gezielte Abbau von Polymeren oder deren Mischungen, z.B. von Polyethylen zu Wachs.

Als weitere Abbaukatalysatoren und Destabilisatoren eignen sich Peroxide, saure Erden, Zeolithe, Hydrocalcite oder Metallsalze, z.B. von Fe, Zn oder Cu.

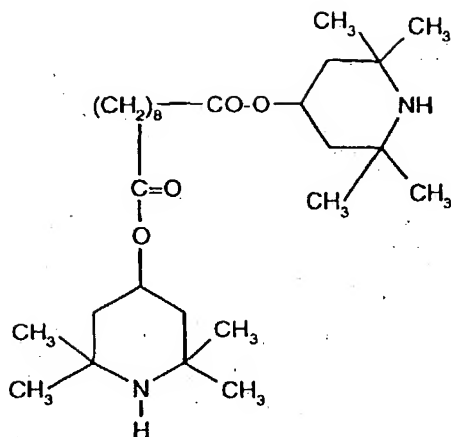
Die folgenden Beispiele illustrieren die Erfindung. Die hierin und in der Beschreibung sowie den Ansprüchen verwendeten Mengenangaben beziehen sich, sofern nicht anders angegeben, auf das Gewicht.

**Beispiel 1:** Abbau von Polypropylen/Schmelzindexmessungen

Polypropylenpulver wird mit 0,5% des in Tabelle I angegebenen Zusatzstoffes gemischt und 30 Minuten bei der angegebenen Temperatur aufgeschmolzen. Das Produkt wird zur Kühlung durch ein Wasserbad gezogen und anschließend granuliert. Der Schmelzindex MFR [g/10 min] wird gemessen (bei 190°C mit 1,2 kg). Große Zunahme des Schmelzindex bedeutet starken Kettenabbau, also gute Destabilisierung. Die Resultate sind in Tabelle I zusammengefaßt.

**Tabelle 1**

| Beispiel       | Zusatz                                      | Konzentration | Temperatur | MFR   |
|----------------|---------------------------------------------|---------------|------------|-------|
| 1A (Vergleich) | Tinuvin®770 <sup>1)</sup>                   | 0,5 %         | 280°C      | 3,7   |
| IB             | NOR-HALS-1 <sup>2)</sup>                    | 0,5 %         | 280°C      | > 300 |
| IC             | NOR-HALS-1 +<br>Irganox®B 215 <sup>3)</sup> | 0,5 %         | 280°C      | 220   |



1)

2) siehe Beispiel 3

2) 1:2 Mischung von Pentaerythrityl-tetrakis-3-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat und tris (2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit.

**Beispiel 2:** Ein HDPE Altmaterial wird mit den angegebenen Zusätzen in der Schmelze versetzt und der Zersetzungsbeginn mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA) bestimmt. Die niedrigste Zersetzungstemperatur  $T_i$  weist die NOR-HALS enthaltende Mischung 2C auf. Die Mischung 2B enthält einen herkömmlichen Abbaukatalysator.

**Tabelle 2:** HDPE-Altmaterial, TGA-Messung

| Beispiel       | Zusatz        | Konzentration | Temperatur |
|----------------|---------------|---------------|------------|
| 2A (Vergleich) | ohne          | 0 %           | 491°C      |
| 2B             | Zeolith ZSM 5 | 5 %           | 421        |
| 2C             | NOR-HALS-1    | 5 %           | 371        |

1) NOR-HALS-1: siehe Beispiel 3

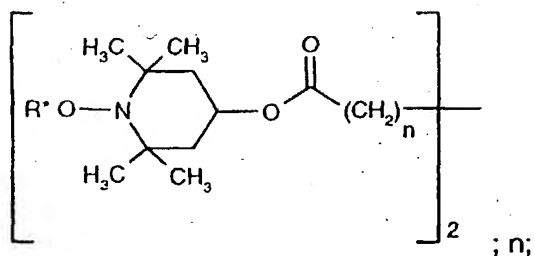
**Beispiel 3:**

Ein PP/PE-Copolymer-Altmaterial von gebrauchten Batteriekästen wird einem gezielten Abbau unterworfen, indem es auf einem Doppelschneckenextruder

Rheocord® (Fa. Haake) mit den angegebenen Zusätzen bei 280° C und 70 Upm extrudiert wird. Anschliessend wird gemäss ISO 1133 der MFR-Wert bei 230° C und 2,16 kg bestimmt. Im Vergleich zu einem ohne Zusatz extrudierten Material wird ein hoher MFR-Wert mit den erfindungsgemässen Zusätzen erhalten, der einen entsprechenden Abbau beweist. Der Abbau bzw. MFR-Wert kann durch eine Variation des Zustands der Zusatzmenge eingestellt werden.

**Tabelle 3**

|    |                                       | Zusatz           | MFR<br>230/2,16 |
|----|---------------------------------------|------------------|-----------------|
| 3A | PP/PE-Copo-Altmaterial<br>(Vergleich) | ohne             | 6,8             |
| 3B | PP/PE-Copo-Altmaterial                | 0,5 % NOR-HALS 1 | 32              |
| 3C | PP/PE-Copo-Altmaterial                | 1,0 % NOR-HALS 1 | 51              |
| 3D | PP/PE-Copo-Altmaterial                | 1,0 % NOR-HALS 2 | 51              |
| 3E | PP/PE-Copo-Altmaterial                | 1,0 % NOR-HALS 2 | 51              |



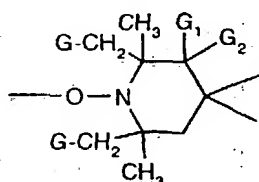
$n = 1$ ,  $\text{R}^* = \text{Cyclohexyl}$ : NOR-HALS 1 (CA 260327)

$n = 1$ ,  $\text{R}^* = \text{Methyl}$ : NOR-HALS 2 (CA 270212)

$n = 4$ ,  $\text{R}^* = \text{Cyclohexyl}$ : NOR-HALS 3 (CA 260094).

Ansprüche

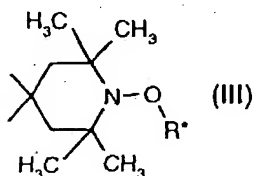
1. Verfahren zur Molekulargewichtserniedrigung bei Polymeren, dadurch gekennzeichnet, daß man diesen mindestens eine NOR-HALS Verbindung enthaltend mindestens eine Gruppe der Formel:



(I).

worin G Wasserstoff oder Methyl ist und G<sub>1</sub> und G<sub>2</sub> Wasserstoff, Methyl oder gemeinsam =O bedeuten, zusetzt und auf Temperaturen ab 280°C erhitzt.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei dem mindestens eine Verbindung enthaltend mindestens eine Gruppe der Formel



(III)

zugesetzt wird, worin R\* C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, durch OH substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituiertes C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl oder durch O oder S unterbrochenes C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl darstellt.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man es innerhalb eines Extrusionsprozesses durchführt.

4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man es bei Temperaturen von 280°C bis 400°C durchführt.

5. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei das Polymer eine Polymermischung ist.

6. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei das Polymer ein Altkunststoff ist.

7. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei das Polymer ein Polyolefin ist.

8. Verfahren gemäß Anspruch 7, wobei das Polymer Polypropylen oder -ethylen ist.

9. Verfahren zur Herstellung von Polymeren mit gesteuerter Molekulargewichtsverteilung, dadurch gekennzeichnet daß mindestens eine der in Anspruch 1 beschriebenen Verbindungen zugesetzt wird und auf Temperaturen ab 280°C erhitzt wird.

10. Verwendung der in Anspruch 1 beschriebenen NOR-HALS Verbindungen zur Molekulargewichtserniedrigung von Polymeren.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. Application No.

PCT/EP 97/03133

| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br>IPC 6 C08F8/50 C08J11/28                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                     |                                                                       |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                     |                                                                       |
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b><br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>IPC 6 C08F C08J C08K                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                     |                                                                       |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                     |                                                                       |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                     |                                                                       |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                     |                                                                       |
| Category *                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                  | Relevant to claim No.                                                 |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | GB 2 258 869 A (INSTITUTE OF CHEMISTRY, ACADEMIA SINICA) 24 February 1993<br>see the whole document | 1-10                                                                  |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | EP 0 389 429 A (CIBA-GEIGY AG) 26 September 1990<br>cited in the application<br>see claims 1-27     | 1-10                                                                  |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | EP 0 389 424 A (CIBA-GEIGY AG) 26 September 1990<br>cited in the application<br>see claims 1-22     | 1-10                                                                  |
| -/--                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                     |                                                                       |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                     |                                                                       |
| * Special categories of cited documents :<br>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>"E" earlier document but published on or after the international filing date<br>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)<br>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed<br>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention<br>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone<br>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.<br>"&" document member of the same patent family |                                                                                                     |                                                                       |
| Date of the actual completion of the international search<br><br>22 September 1997                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                     | Date of mailing of the international search report<br><br>- 8. 10. 97 |
| Name and mailing address of the ISA<br>European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,<br>Fax: (+ 31-70) 340-3016                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                     | Authorized officer<br><br>Permentier, W                               |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat'l Application No  
PCT/EP 97/03133

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                            | Relevant to claim No. |
|------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A          | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 013, no. 315 (C-619), 18 July 1989<br>& JP 01 101337 A (MITSUBISHI CABLE IND<br>LTD), 19 April 1989,<br>see abstract<br>--- | 1                     |
| A          | US 5 270 369 A (K. W. WILLCOX) 14 December<br>1993<br>see the whole document<br>---                                                                           | 1                     |
| A          | US 4 282 076 A (D. E. BOYNTON) 4 August<br>1981<br>see the whole document<br>---                                                                              | 1                     |
| A          | GB 605 588 A (GESTETNER LTD.) 27 July 1948<br>see the whole document<br>---                                                                                   | 1                     |
| A          | US 5 356 978 A (P. J. GARRISON) 18 October<br>1994<br>see the whole document<br>---                                                                           | 1                     |
| A          | US 5 342 862 A (M. H. REICH) 30 August<br>1994<br>see claims 1-18<br>---                                                                                      | 1                     |
| A          | GB 931 417 A (ICI) 17 July 1963<br>see the whole document<br>---                                                                                              | 1                     |
| A          | DE 42 24 990 A (HUFSCHMID, GÜNTER) 3<br>February 1994<br>cited in the application<br>see the whole document<br>-----                                          | 1                     |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat'l Application No  
PCT/EP 97/03133

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|-------------------------------------------|---------------------|----------------------------|---------------------|
| GB 2258869 A                              | 24-02-93            | CN 1068580 A               | 03-02-93            |
| EP 389429 A                               | 26-09-90            | CA 2012506 A               | 21-09-90            |
|                                           |                     | DE 69012617 D              | 27-10-94            |
|                                           |                     | DE 69012617 T              | 26-01-95            |
|                                           |                     | JP 2289544 A               | 29-11-90            |
|                                           |                     | US 5021480 A               | 04-06-91            |
| EP 389424 A                               | 26-09-90            | CA 2012493 A               | 21-09-90            |
|                                           |                     | DE 69019855 D              | 13-07-95            |
|                                           |                     | DE 69019855 T              | 26-10-95            |
|                                           |                     | JP 2289545 A               | 29-11-90            |
|                                           |                     | US 5026750 A               | 25-06-91            |
| US 5270369 A                              | 14-12-93            | NONE                       |                     |
| US 4282076 A                              | 04-08-81            | NONE                       |                     |
| GB 605588 A                               |                     | NONE                       |                     |
| US 5356978 A                              | 18-10-94            | CA 2128972 A               | 25-03-95            |
| US 5342862 A                              | 30-08-94            | NONE                       |                     |
| GB 931417 A                               |                     | BE 590730 A                |                     |
|                                           |                     | BE 615661 A                |                     |
|                                           |                     | FR 1260275 A               | 23-08-61            |
|                                           |                     | GB 875108 A                |                     |
|                                           |                     | NL 251261 A                |                     |
|                                           |                     | NL 276457 A                |                     |
|                                           |                     | US 3143584 A               | 04-08-64            |
| DE 4224990 A                              | 03-02-94            | NONE                       |                     |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen

PCT/EP 97/03133

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C08F8/50 C08J11/28

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikations Symbole)

IPK 6 C08F C08J C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile       | Betr. Anspruch Nr. |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| Y         | GB 2 258 869 A (INSTITUTE OF CHEMISTRY, ACADEMIA SINICA) 24. Februar 1993<br>siehe das ganze Dokument    | 1-10               |
| Y         | EP 0 389 429 A (CIBA-GEIGY AG)<br>26. September 1990<br>in der Anmeldung erwähnt<br>siehe Ansprüche 1-27 | 1-10               |
| Y         | EP 0 389 424 A (CIBA-GEIGY AG)<br>26. September 1990<br>in der Anmeldung erwähnt<br>siehe Ansprüche 1-22 | 1-10               |

-/--

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

22. September 1997

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

- 8. 10. 97

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HJV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Permentier, W

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/03133

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile                                                                  | Betr. Anspruch Nr. |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| A         | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 013, no. 315 (C-619), 18.Juli 1989<br>& JP 01 101337 A (MITSUBISHI CABLE IND LTD), 19.April 1989,<br>siehe Zusammenfassung<br>--- | 1                  |
| A         | US 5 270 369 A (K. W. WILLCOX) 14.Dezember 1993<br>siehe das ganze Dokument<br>---                                                                                  | 1                  |
| A         | US 4 282 076 A (D. E. BOYNTON) 4.August 1981<br>siehe das ganze Dokument<br>---                                                                                     | 1                  |
| A         | GB 605 588 A (GESTETNER LTD.) 27.Juli 1948<br>siehe das ganze Dokument<br>---                                                                                       | 1                  |
| A         | US 5 356 978 A (P. J. GARRISON) 18.Oktober 1994<br>siehe das ganze Dokument<br>---                                                                                  | 1                  |
| A         | US 5 342 862 A (M. H. REICH) 30.August 1994<br>siehe Ansprüche 1-18<br>---                                                                                          | 1                  |
| A         | GB 931 417 A (ICI) 17.Juli 1963<br>siehe das ganze Dokument<br>---                                                                                                  | 1                  |
| A         | DE 42 24 990 A (HUFSCHMID, GÜNTER)<br>3.Februar 1994<br>in der Anmeldung erwähnt<br>siehe das ganze Dokument<br>-----                                               | 1                  |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/03133

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|----------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| GB 2258869 A                                       | 24-02-93                      | CN 1068580 A                      | 03-02-93                      |
| EP 389429 A                                        | 26-09-90                      | CA 2012506 A                      | 21-09-90                      |
|                                                    |                               | DE 69012617 D                     | 27-10-94                      |
|                                                    |                               | DE 69012617 T                     | 26-01-95                      |
|                                                    |                               | JP 2289544 A                      | 29-11-90                      |
|                                                    |                               | US 5021480 A                      | 04-06-91                      |
| EP 389424 A                                        | 26-09-90                      | CA 2012493 A                      | 21-09-90                      |
|                                                    |                               | DE 69019855 D                     | 13-07-95                      |
|                                                    |                               | DE 69019855 T                     | 26-10-95                      |
|                                                    |                               | JP 2289545 A                      | 29-11-90                      |
|                                                    |                               | US 5026750 A                      | 25-06-91                      |
| US 5270369 A                                       | 14-12-93                      | KEINE                             |                               |
| US 4282076 A                                       | 04-08-81                      | KEINE                             |                               |
| GB 605588 A                                        |                               | KEINE                             |                               |
| US 5356978 A                                       | 18-10-94                      | CA 2128972 A                      | 25-03-95                      |
| US 5342862 A                                       | 30-08-94                      | KEINE                             |                               |
| GB 931417 A                                        |                               | BE 590730 A                       |                               |
|                                                    |                               | BE 615661 A                       |                               |
|                                                    |                               | FR 1260275 A                      | 23-08-61                      |
|                                                    |                               | GB 875108 A                       |                               |
|                                                    |                               | NL 251261 A                       |                               |
|                                                    |                               | NL 276457 A                       |                               |
|                                                    |                               | US 3143584 A                      | 04-08-64                      |
| DE 4224990 A                                       | 03-02-94                      | KEINE                             |                               |